

## Curable resinous composition comprising epoxy resin and silicon-containing elastomeric polymer

Número de patente: ☐ US4657986

Fecha de  
publicación: 1987-04-14

Inventor(es): ISAYAMA KATSUHIKO (JP); HIROSE TOSHIFUMI (JP); IWAHARA TAKAHISA (JP); KAWAKUBO FUMIO (JP)

Solicitante(s):: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)

Número de  
publicación: ☐ JP61268720

Número de solicitud: US19850812378 19851223


Número(s) de  
prioridad: JP19840281099 19841226

Clasificación CIP:

Clasificación CE: C08G59/40B6, C08L43/04, C08L63/00

Equivalentes: CA1235245, DE3584007D, ☐ EP0186191, A3, B1, JP1727750C, JP3031726B

### Resumen

A curable resinous composition comprising: (A) an organic elastomeric polymer having at least one silicon-containing reactive group in a molecule, (B) an epoxy resin, (C) a silicone compound having a silicon-containing group and a functional group reactive with an epoxy group, and (D) a curing agent for the epoxy resin, wherein said silicon-containing reactive group is a group of the formula:  (I) wherein X is a hydroxyl group or a hydrolyzable group, R1 is a monovalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms or an organosiloxy group, "a" is 0, 1, 2, or 3, "b" is 0, 1 or 2 provided that the total of "a" and "b" is at least 1, and "m" is 0 or an integer of 1 to 18, a weight ratio of (A) to (B) being from 1:100 to 100:1 and a weight ratio of (A)+(B) to (C) being from 100:0.1 to 100:20.

Datos proporcionados por la base de datos de [esp@cenet.test](mailto:esp@cenet.test) - I2

## ⑬ 公開特許公報(A)

昭61-268720

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)11月28日  
 C 08 G 59/18 N J J A-6946-4 J  
 C 08 L 63/00 N K Q B-6946-4 J  
 N J R C-6946-4 J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭60-296313

⑯ 出 願 昭60(1985)12月25日

優先権主張 ⑰ 昭59(1984)12月26日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭59-281099

⑳ 発 明 者 諫 山 克 彦 神戸市北区筑紫が丘4-8-7  
 ㉑ 発 明 者 広 瀬 俊 文 神戸市須磨区神の谷7-2-3  
 ㉒ 発 明 者 岩 原 孝 尚 神戸市垂水区東垂水町字流田712-1 市営東垂水住宅5-304号  
 ㉓ 発 明 者 川 久 保 文 夫 神戸市須磨区西落合6-1番68-404号  
 ㉔ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪市北区中之島3丁目2番4号  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

頁 組 合

## 1 発明の名称

硬化性樹脂組成物

## 2 特許請求の範囲

- 1 (A)分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体

① エポキシ樹脂

② エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物

を有効成分として含有し、(A)成分/(B)成分が1/100-100/1(重量比)であり、((A)成分+(B)成分)/(C)成分が100/0.1-100/20(重量比)であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

- 2 (A)成分および(B)成分中の反応性ケイ素基がアルコキシシリル基である特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

3 (A)成分のゴム系有機重合体主鎖が、一般式： $-R-O-$ (式中、Rは炭素数2-4の2価のアルキレン基を表す)で示される繰り返し単位を有するポリエーテルである特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

4 (A)成分のゴム系有機重合体主鎖が、アクリル酸エステル重合体またはアクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチレン、エチレンとの共重合体である特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

5 (A)成分のゴム系有機重合体主鎖が、ポリエーテルの存在下でビニルモノマーを重合させてえられた重合体または共重合体である特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

## 3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体、エポキシ樹脂およびエポキシ基と反応しうる官能基と

反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物とからなる、可塑性、耐衝撃性、強度、強度などの改善された硬化物を与える硬化性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、エポキシ樹脂は、各種成形材料、接着剤、塗料、塗料、合板、積層品などの幅広い用途に使用されているが、これらの用途に共通する問題として、硬化物が脆く、また接着剤などに使用したばあい耐衝撃強度が小さいという弱点がある。

一方、反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体は、室温でも硬化し、ゴム弾性体になるという興味ある特性を有しているが、通常硬化物の強度が小さいという弱点を有しており、用途が制限されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前記のごときエポキシ樹脂硬化物の脆さおよび反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体硬化物の強度不足を改善するためになされたものである。

〔実施例〕

本発明に使用される(Ⅳ)成分である分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体の骨格をなす重合体としては、たとえばプロピレンオキシド、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテルの重合でえられるポリエーテル系；アジピン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合またはラクトン類の開環重合でえられるポリエステル系；エチレン-プロピレン共重合体系；ポリイソブチレンまたはイソブチレンとイソブレンなどとの共重合体系；ポリクロロブレン；ポリイソブレンまたはイソブレンとブタジエン、スチレン、アクリロニトリルなどとの共重合体系；ポリブタジエンまたはブタジエンとスチレン、アクリロニトリルなどとの共重合体系；ポリイソブレン、ポリブタジエンまたはイソブレンとブタジエンとの共重合体を水素添加してえられるポリオレフィン系；ニナルアクリレート、ブナルアクリレートなどのモノマーをラジカル重合してえら

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物を、エポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体とからなる系に添加して硬化すると、エポキシ樹脂硬化物の脆さおよび反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体硬化物の強度不足という欠点を大巾に改善しうることを見出したことにもとづきなされたものであり、

(Ⅳ)分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体

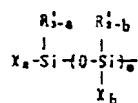
④エポキシ樹脂

④エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物を有効成分として含有し、(A)成分/(B)成分が1/100～100/1(重量比)であり、((A)成分+(B)成分)/(C)成分が100/0.1～100/20(重量比)であることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

るポリアクリル酸エステルまたは前記アクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、エチレンなどとの共重合体系；本発明に用いるゴム系有機重合体中でビニルモノマーを重合してえられるグラフト重合体系；ポリサルファイド系などの重合体があげられる。これらのうちではポリプロピレンオキシド系ポリエーテルなどの一般式： $-R-O-$ （式中、Rは炭素数2～4の2価のアルキレン基を表わす）で示される繰り返し単位を有するポリエーテル、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルの存在下でアクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどのビニルモノマーを重合させてえられるグラフト重合体などの重合体または共重合体、ポリアクリル酸アルキルエステルまたはアクリル酸アルキルエステルを50%以上含有するアクリル酸アルキルエステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、エチレンなどとの共重合体が、反応性ケイ素基を分子末端に導入させやすく、また無溶剤で固

状重合体を製造しやすいなどの点から好ましい。耐水性がよく、安価であり、また凝状物として取扱い易いという点からとくにポリプロピレンオキシドが好ましい。

本発明にいう反応性ケイ素基とは、加水分解性基や水酸基が結合しているケイ素原子を含有するシラノール縮合反応により架橋可能な基であり、代表的には



(式中、Xはヒドロキシル基あるいは加水分解性基、 $R^1$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基あるいは  $R^2Si-O-$  ( $R^2$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基)で示されるトリオルガノシロキシ基、 $a$ は0, 1, 2または3の整数、 $b$ は0, 1または2の整数で、 $1 \leq a+b$ 、 $a$ は0または1～18の整数を示す)で示される基である。Xが加水分解性基であるばあいには、該反応性ケイ素基はシラノール縮合触媒の存在下あるいは非存在下で水分

により加水分解反応およびシラノール縮合反応をおこし架橋する。Xが水酸基であるばあいには、該反応性ケイ素基はシラノール縮合触媒の存在下あるいは非存在下でシラノール縮合反応をおこし架橋する。

加水分解性基の具体例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシノート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、ノルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドであり、取扱い易いという点からアルコキシ基がとくに好ましい。該加水分解性基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合しうる。

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子のばあいには、20個のものまでであれば自由に使用しうる。

反応性ケイ素基の中では



(式中、X、 $R^1$ は上記と同じ、 $c$ は1, 2または3の整数)で表わされる基が経済的な理由から好ましい。

反応性ケイ素基はゴム系有機重合体主鎖と化学的に結合している。反応性ケイ素基とゴム系重合体主鎖間の結合において、 $\equiv Si-O-C \equiv$ 結合のような結合があることは水分による結合の開裂がありうるため望ましくはない。反応性ケイ素基中、ゴム系重合体主鎖に最も近いケイ素原子は  $\equiv Si-O-C \equiv$ 結合で結合されていることが好ましい。

反応性ケイ素基をゴム系有機重合体中に導入する方法としては、たとえば以下の方法があげられる。

- (1) ビニルトリアルコキシシラン、ノタクリロイルオキシプロピルノチルジアルコキシシラン、ノタクリロイルオキシプロピルトリアルコキシシランなどのような共重合可能な不飽

和基と反応性ケイ素基とを分子中に有するモノマーをエチレン、プロピレン、イソブチレン、クロロブレン、イソブレン、ブタジエン、アクリル酸エステルなどの重合性モノマーと共重合させたり、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルノチルジメトキシシランなどのような共重合可能なエポキシ基および反応性ケイ素基を分子中に有するモノマーをプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドなどと共重合させる方法。

これらの方法により、分子鎖に反応性ケイ素基を導入することができる。

- (2) ラジカル重合において連鎖移動反応をおこしうるノルカプトプロピルトリアルコキシシラン、ノルカプトプロピルノチルジアルコキシシランなどのようなノルカプト基やジスルフィド基などと反応性ケイ素基とを分子中に有する化合物を連鎖移動剤として使用してラジカル重合性モノマーを重合させる方法。

(3) アゾビス-2-(6-ノナリジエチキシリル-2-シアノヘキサン)などのような反応性ケイ素基を含有するアゾ系または過酸化物系重合開始剤を使用してラジカル重合性モノマーを重合させる方法。

(2)、(3)の方法では反応性ケイ素基が重合体分子末端に導入される。

(4) 重合体の側鎖および(または)末端に水酸基、カルボキシル基、ノルカプト基、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基(以下、Y官能基という)を有する重合体を使用し、該Y官能基と反応しうるY'官能基を分子中に含有し、かつ反応性ケイ素基を有する化合物をY官能基と反応させる方法。

具体的な反応例を下記表に示すがこれらに限定されるものではない。

【以下余白】

重合体中のY官能基	ケイ素化合物中のY'官能基	生成する結合
-COOH	H-O-CH <sub>2</sub> -O-	-COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
"	H <sub>2</sub> N-	-COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> (R) <sub>3</sub>
"	H <sub>2</sub> N-	-COOH
"	OH-	-COOH
"	CH <sub>2</sub> -CH=O	-COOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COO-
-OH	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-COOH
-SH	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-SCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
"	COOH	-SCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH
"	CH <sub>2</sub> -CH=O	-SCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COO-
"	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-SCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COO-
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	H <sub>2</sub> N-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-
"	HS-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-
"	H <sub>2</sub> N-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH-
"	HO-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-
-NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-NHCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
"	COOH	-NHCOOH
"	H <sub>2</sub> N-	-NH <sub>2</sub> COO-または -NH <sub>2</sub> COO-
"	Cl-CH <sub>2</sub> -	-N <sup>+</sup> (R) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
"	CH <sub>2</sub> -CH=O	-NHCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COO-
0	COOH	0
-CH <sub>2</sub> -	COOH	-CH <sub>2</sub> -COOH
-CH=CH <sub>2</sub>	HS-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-
"	H-Si≡	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si≡
-HCO	COOH	-NHCOCOO-
"	HO-	-NHCOO-
"	HS-	-NHCOS-
"	H <sub>2</sub> N-	-NHCONH-
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	HO-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-
"	H <sub>2</sub> N-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-
"	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-
"	H <sub>2</sub> N-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-

とくに、表において出発原料および中間原料として使用される Y 官能基を有する重合体としては、ポリプロピレンポリオール、ポリエチレンポリオール、ポリテトラメチレンジオールなどのような主鎖が本質的に  $-R-O-$  (式中、R は炭素数 2~4 の 2 価のアルキレン基を表わす) で示される繰返し単位からなるポリエーテルポリオール類; アジピン酸などの 2 塩基酸とグリコールとの縮合またはラクトン類の開環重合でえられるポリエステルポリオール類; ポリイソブチレンのポリオールまたはポリカルボン酸類; ポリアジエンまたはアジエンとスチレン、アクリロニトリルなどとの共重合体のポリオールまたはポリカルボン酸類; ポリイソブレンまたはポリアジエンを水素添加してえられるポリオレフィンのポリオール類; 前記ポリオールまたはポリカルボン酸とポリイソシアネートとを反応させてえられるイソシアネート官能基含有前記重合体類; 前記ポリオール類をビニル型不飽和基含有ハロゲン化合物などと反応させて

えられるビニル型不飽和基含有前記重合体類などがとくに好ましく、さらに Y 官能基が重合体分子末端にあるのがより好ましい。

前記 Y' 官能基を有するケイ素化合物としては、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類;  $\alpha$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類;  $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類; ビニルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類;  $\alpha$ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン

類;  $\alpha$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類; メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されるが、これらに限定されるものではない。

Y 官能基を含有する重合体と Y' 官能基を含有するケイ素化合物との組合せにおいては、とくに (i) イソシアネート基を有する重合体とアミノ基含有シラン類またはメルカプト基含有シラン類との組合せ、(ii) ビニル型不飽和基含有重合体とハイドロシラン類との組合せが好ましい。さらに (ii) において、アリルエーテル基を分子末端に有するポリプロピレンオキシドとハイドロシラン類との組合せがとくに好ましい。(ii) においては白金系化合物などを触媒に使用してヒドロシリル化反応させることにより、ビニル基とハイドロシリル基とを反応させ、シリル基を重合体中に導入することができる。

本発明に用いる (A) 成分である分子中に少なくとも 1 個、好ましくは 1.2~6 個の反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体の分子量としては、500~50000 程度、とくに 1000~20000 程度の線状体が取扱い易いという面からとくに好ましい。前記分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が 1 個未満になると、硬化が不十分になったりして改質効果がはたまりとでない。

水酸基がついたケイ素原子を有する反応性ケイ素基含有重合体は加水分解性基がついたケイ素原子を有する反応性ケイ素基含有重合体を加水分解してうることもできる。

本発明に用いる分子中に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体において、反応性ケイ素基は分子末端に存在することが好ましい。分子末端に反応性ケイ素基が存在するばあいには、形成される硬化物において架橋点間の分子鎖長が長くなるため、ゴム弾性特性が効果的にあらわれやすく、したがってエポキシ樹脂の脆さが改善されやすくなり、一方、

(A)成分主体のゴム硬化物のばあいには高強度物がえられ易くなる。

前記のごとき(A)成分の具体例としては、たとえば特公昭45-38319号、同48-12154号、同49-32673号、特開昭50-158599号、同51-73581号、同54-8098号、同55-13767号、同54-13768号、同55-82123号、同55-123820号、同55-125121号、同55-131021号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号、同57-179210号、同58-191703号、同59-79220号、同59-79221号、同59-78222号、同59-78223号、同59-168014号などの公報に開示されているものがあげられ、これらは有効に使用されるが、これらに限定されるものではない。

本発明に用いる(B)成分であるエポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの熱硬化型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹

脂、水素ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、o-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、フレンジン変性エポキシ樹脂、各種環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル- $\alpha$ -トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化合物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。これらエポキシ樹脂のうちではとくに式：
$$\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$
で示されるエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、

また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂類があげられる。

なお、本発明においてはエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用してもよいことは当然のことである。使用されうるエポキシ樹脂硬化剤としては、一般に使用されているエポキシ樹脂用硬化剤が使用されうる。このような硬化剤としては、たとえばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、o-キシレンジアミン、o-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルホルホン、イソホルンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのごときアミン類；3級アミン塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三フッ化ホウ素錯化合物類；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル

酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、無水ピロリット酸、無水クロン酸などのごとき無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類などのごとき化合物が例示されるが、これらに限定されるものでない。

前記硬化剤を使用するばあい、その使用量はエポキシ樹脂および硬化剤の種類により異なるが、(B)成分100部(重量部、以下同様)に対し、硬化剤を0.1~300部の範囲で目的に応じて使用すればよい。

本発明においては、エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物が、必須の(C)成分として使用される。

該シリコン化合物におけるエポキシ基と反応しうる官能基としては、具体的には1級、2級、3級のアミノ基；メルカプト基；エポキシ基；カルボキシル基などがあげられる。また、反応性ケイ素基としては、前記(A)成分において使用

されたのと同様の反応性ケイ素が使用されるが、とくに取扱いの容易さなどの点からアルコキシシリル基が好ましい。

このようなシリコン化合物の具体例としては、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、H-β-(H-β-ニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類

；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ結合含有シラン類；β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、H-β-(H-カルボキシメチルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン類などがあげられる。これらシリコン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

本発明においては、(B)成分であるエポキシ樹脂と、(A)成分である反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体と、(C)成分であるシリコン化合物とを有効成分として、硬化性樹脂組成物が調製される。

(A)成分に対する(B)成分の使用割合は重量比で(A)/(B)=100/1~1/100の範囲である。(A)/(B)の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂

硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられなくなり、(A)/(B)の割合が100/1をこえると、ゴム系有機重合体硬化物の強度が不十分となる。(A)成分と(B)成分との好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概にはきめられないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、耐摩強度などを改善するにあいには、(B)成分100部に対して(A)成分を1~100部、さらに好ましくは5~100部使用するのがよい。一方、(A)成分である反応性ケイ素基を有するゴム有機重合体の硬化物強度を改善するにあいには、(A)成分100部に対して(B)成分を1~200部、好ましくは5~100部使用するのがよい。

本発明において、(C)成分であるシリコン化合物は、(A)成分および(B)成分に対して重量比で((A)+(B))/(C)=100/0.1~100/20の範囲、好ましくは((A)+(B))/(C)=100/0.2~100/10の範囲で使用される。

(A)成分、(B)成分および(C)成分を有効成分

とする硬化性樹脂組成物の調製法にはとくに限定はなく、たとえば(A)成分と(B)成分と(C)成分とを配合し、ミキサーやローラーやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用される。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することもできる。

本発明の硬化性樹脂組成物には、有効成分である(A)成分、(B)成分、(C)成分以外に、各種フィラー、可塑剤、(A)成分を硬化させるために通常使用されるシラノール縮合触媒、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤などが必要に応じて添加される。

たとえば添加剤としてフィラーを使用するにあいには、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クल्ミ酸粉、もみ酸粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケ



イロ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム、炭粉、フリント粉、珪粉などが使用される。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

本発明の硬化性組成物は室温という低温でも硬化可能であり、また約100~150℃という高温にして速硬化させることも可能であるので、目的に応じて低温から高温までの広い温度域で硬化させ、使用することができる。とくに、エポキシ樹脂/エポキシ樹脂硬化剤の組合わせで室温硬化しうるものを選べば、本発明の硬化性組成物から室温硬化で高強度硬化物がえられるという興味ある特徴が生ずる。さらに板状タイプのエポキシ樹脂を使用すれば、無溶剤型の硬化性組成物を容易に作製することができるという特徴が生ずる。

本発明の硬化性樹脂組成物の成形方法にはとくに限定はないが、(B)成分が(A)成分より多い

ばあいには、圧縮成形法、トランスファー成形法、射出成形法などのエポキシ樹脂の成形法として一般的に用いられている方法で成形することが好ましく、このような方法で成形すると、耐衝撃性、可塑性、強靱性などの改善された成形品、鋼板積層板や強化木などのような積層成形加工品などがえられる。また前記のごとき組成のばあいには、耐摩強度の改善された接着剤、可塑性の改善された発泡材料、ファイバーボードまたはパーティクルボード用の結合剤、塗料、シェルモールド用粘結剤、プレーキライニング用結合剤、珪石用結合剤、ガラス繊維や炭素繊維との組合せからなる複合材料などとしても好適に使用しうる。

一方、(A)成分が(B)成分より多いばあいには、天然ゴムなどの固形ゴムまたはポリウレタンのようなゴム系樹脂状ポリマーの成形で通常使用されている方法などで成形することが好ましく、このような方法で成形すると強度などの改善されたゴム成形品、ゴム状発泡体などがえられる。

また(A)成分が(B)成分より多いばあいには、ゴム系接着剤、シール材、粘着剤などとしても好適に使用しうる。

つぎに本発明の硬化性樹脂組成物を実施例にもとづき説明する。

#### 製造例1

平均分子量3000のポリプロピレンオキシド300gを撹拌機付フラスコに仕込み、ついでトリレンジイソシアネート26gとジブチルスズジラフレート0.2gとを加え、100℃で5時間テッ素ガス気流下にて撹拌しながら反応させた。そのうちア-アミノプロピルトリエトキシシラン22.1gを加え、100℃で3時間撹拌しながら反応させ、平均分子量約6500、末端にトリエトキシシリル基を有し、分子中に約2個の反応性ケイ素基を有するポリエーテルをえた。

#### 製造例2

アリルエーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量8000のポリプロピレンオキシド800gを撹拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメト

キシシラン19gを加えた。ついで塩化白金酸四水溶液( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の8.9gをイソプロピルアルコール18mlおよびナトリウムヒドロキシド160mlに溶解させた溶液)0.34mlを加えたのち、80℃で6時間反応させた。

反応槽中の残存未反応ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法によりケイ素基の定量をしたところ、分子末端に

$$CH_3$$

$$(CH_2O)_nSi(CH_3)(CH_2CH_2CH_2O-)$$
 基を1分子当たり約1.7個有するポリプロピレンオキシドがえられた。

#### 製造例3

平均分子量3000のポリプロピレンオキシドトリオール300gを撹拌機付フラスコに仕込み、ついで金属ナトリウム9.2gおよびキシレン800mlを仕込み、テッ素ガス気流下で120℃×5時間処理した。そのうち80℃にし、ジブチルスズ17.4gを添加し、5時間反応させた。ついでアクリ

ル酸クロライド 35.2g を添加し、90℃で6時間反応させたのち室温に冷却し、濾過により塩を除去した。エバンスレーターでキシレンを除去し、平均分子量約6100、ヨウ素価分析の結果、1分子当たり約4個の $\text{CH}_2=\text{CHCO}$ -基を分子末端に有する重合体をえた。

えられた重合体61gを攪拌機付フラスコに仕込み、 $\gamma$ -アミノプロピトリノトキシシラン 5.4gを加え、110℃で10時間反応させ、平均分子量約9800、分子末端に1分子当たり約3個のトリノトキシシリル基を有するポリエーテルをえた。

#### 製造例4

全末端の90%が $\text{CH}_2=\text{CHCO}$ 、O-基である平均分子量が8000であるポリプロピレンオキシド 100gを反応容器にとり、ジノトキシノチルシラン 1.77g、塩化白金酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )の10%イソプロパノール溶液0.013gを添加したのち、80℃に升温し、4時間反応させた。IRスペクトルをとり、 $2100\text{cm}^{-1}$ 付近の $\text{Si-H}$ 吸収の消失を確

認したのち反応を終了させた。

反応物のヨウ素価は2.0であり、この値から計算すると、えられた反応物1分子当たり平均して1.2個の反応性シリコン官能基と0.6個の重合性不飽和基が含有されていた。

該反応物100gを反応容器にとり、減圧下で脱揮し、チッ素置換を行ない、90℃まで加温、攪拌したのち、別に調製しておいた $\alpha$ -ブチルアクリレート 95.4g、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート 1.8g、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジノトキシノチルシラン 1.5g、 $\gamma$ -ノルカブトプロピルジノトキシノチルシラン 2.3gおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNという)0.5gとからなる混合溶液をチッ素雰囲気下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、15分後および30分後にそれぞれAIBN 0.25gずつを4重量倍のアセトンに溶解して追加した。追加終了後、30分間攪拌を続け重合反応を終了させた。

えられた反応物は微黄色の透明な粘稠な液体

で、ガスクロマトグラフ分析(以下、GC分析という)による残存モノマー量0.6%、粘度480P(23℃)であった。

#### 製造例5

ブチルアクリレート 80g、酢酸ビニル 20g、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジノトキシシラン 2.3g、 $\gamma$ -ノルカブトプロピルジノトキシシラン 1.8gおよびアゾビス-2-(6-ノチルジエトキシシリル-2-シアノヘキサン) 1.0gを混合・攪拌し、均一に溶解させた。該混合物 25gを攪拌機および冷却管付の200ml 4つ口フラスコに入れ、チッ素ガスを通じながら油浴で80℃に加熱した。数分後重合が始まり発熱したが、その発熱が穏やかになってから残りの混合液を滴下ロータを用いて、3時間かけて徐々に滴下して重合させた。発熱が認められなくなった時点で重合を終了した。

えられた塊状ポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で分析したところ、平均分子量が約11000であった。

#### 実施例1および比較例1~2

エビコート 828(油化シェルエポキシ(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50部、製造例2でえられたポリマー 100部、2,2'-ノチレン-ビス-(4-ノチル-6- $\beta$ -ブチルフェノール) 1部、2,4,6-トリス-(ジノチルアミノノチル)フェノール 2.5部、 $\text{N-}\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピトリノトキシシラン 2.5部、ジブチルスズジラウレート 1部をよく混合したのち、ポリエチレン製の型枠に気泡のはいらないように注意深く流し込み、23℃で7日間硬化させ、さらに50℃で7日間硬化養生させ、厚さ2mmの硬化物シートをえた。

該硬化物シートからJIS K 8301に準拠して3号形ダンベルを打抜き、引張速度500mm/分で破断強度( $T_B$ )、破断時伸び( $E_B$ )を測定したところ、 $T_B$  75kg/cm<sup>2</sup>、 $E_B$  480%という高強度のゴム硬化物がえられた。

ちなみに、 $\text{N-}\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノノ

プロピルトリノトキシシランを使用しない以外は全く同じ条件で硬化物をつくり、同じ操作で硬化物の $T_B$ を測定すると $7 \text{ kg/cm}^2$ 、また $N-\beta-$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリノトキシシランは使用するがエビコート 828を使用しない以外は全く同じ条件で硬化物をつくり、同じ操作で硬化物の $T_B$ を測定すると、 $T_B = 5 \text{ kg/cm}^2$ といずれも低強度の硬化物がえられなかった。

#### 実施例 2～5

実施例 1 において用いた製造例 2 でえられポリマーのかわりに、製造例 1、製造例 3、製造例 4 および製造例 5 でえられたポリマーをそれぞれ使用した以外は実施例 1 と同様にして硬化物シートを作製し、 $T_B$ および $E_B$ を測定した(それぞれ実施例 2～5 に相当)。それらの結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例 番号	ポリマー の種類	2	3	4	5	$T_B$ ( $\text{kg/cm}^2$ )	$E_B$ (%)
		製造例 1 で えられたもの	製造例 3 で えられたもの	製造例 4 で えられたもの	製造例 5 で えられたもの		
		152	114	42	28		
		260	340	440	240		

#### 実施例 6～8

実施例 1 において用いた $N-\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリノトキシシランのかわりに、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリノトキシシランおよび $\gamma$ -ノルカブトプロピルトリノトキシシランをそれぞれ使用した以外は実施例 1 と同様に硬化物シートを作製し、 $T_B$ および $E_B$ を測定した(それぞれ実施例 6～8 に相当)。それらの結果を第 2 表に示す。

[以下余白]

第 2 表

実施例 番号	シリコン 化合物 (部)	6	7	8	$T_B$ ( $\text{kg/cm}^2$ )	$E_B$ (%)
		$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン (4)	$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリノトキシシラン (6)	$\gamma$ -ノルカブトプロピルトリノトキシシラン (4)		
		82	31	72		
		420	410	430		

## 実施例9~11

実施例1で用いたエポキシ樹脂(エポコート828)およびエポキシ樹脂用硬化剤(2,4,6-トリス(ジノチルアミノノチル)フェノール)の種類と量をかえた以外は実施例1と同様にして、硬化物シートを作製し、 $T_B$ および $E_B$ を測定した。それらの結果を第3表に示す。

[以下余白]

第 3 表

実施例番号	9	10	11
エポキシ樹脂(部)	エポコート 834 <sup>*1</sup> (30)	エポコート 1001 <sup>*2</sup> (20)	エポコート 152 <sup>*3</sup> (10)
エポキシ樹脂用硬化剤(部)	G-624 <sup>*4</sup> (15)	TETA <sup>*5</sup> (2)	DMP-30 <sup>*6</sup> (1.5)
$T_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.6	4.3	2.3
$E_B$ (%)	48.0	40.0	56.0

(注) \*1, 2:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製)

\*3:フェノールノボラック型エポキシ樹脂( )

\*4:ポリアリフミド樹脂(東京化成(株)製)

\*5:トリエチレンテトラミン

\*6:2,4,6-トリス(ジノチルアミノノチル)フェノール

## 実施例12

製造法1でえられたポリマー25部、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)0.5部、エポコート828 100部、イソホロンジアミン25部、水0.05部、ジブチルスズジラフレート1部、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリノトキシシラン4部を配合してよく混合したのち脱泡し、ポリエチレン製型枠に流し込み、50℃で1日硬化させ、さらに150℃で2時間硬化させ、アイゾット衝撃強度を測定したところ、8.1kgcm/cmであった。

## 実施例13~30および比較例3~4

反応性ケイ素基を有する重合体として製造例2でえられたポリマー10g、エポキシ樹脂としてエポコート828 5g、ノクラックNS-6(大内新炭化学(株)製のビスフェノール型酸化防止剤)0.10g、シリコン化合物としてN-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリノトキシシラン0.25g、エポキシ樹脂硬化剤として2,4,6-トリス(ジノチルアミノノチル)フェノール(以下、

DMP-30という)0.50g、シラノール縮合触媒として#918(三共有機合成(株)製の有機スズ系化合物)0.20gをよく混合した組成物を用い、JIS K 6850およびJIS K 6854に記載されている方法にしたがって接着剤としての評価を行なった。

引張せん断強さを測定用に、JIS K 4000のアルミニウム板A-1050P、100×25×2mmの試験片を用い、上記組成物をへらで塗布して貼合わせ、手で圧着し、試験サンプルを作製した。

剥離接着強さはT形剥離試験にて評価したが、JIS K 4000のアルミニウム板A-1050P、200×25×0.1mmの試験片を用いて上記組成物をへらで約0.5mmの厚さに塗布して貼合わせ、5kgのハンドローラーを用いて長さ方向に往復しないように5回圧着した。

これらの接着試験サンプルを23℃で1日、さらに50℃で3日間硬化養生し、引張試験に供した。ただし引張速度は、引張せん断試験のばあいには50mm/min、T形剥離試験のばあいには200mm/minに設定した。

えられた結果を第4表に示す。

さらに、第4表に示すように配合組成を変えたばあい(実施例14~30)ならびに比較例として反応性ケイ素基を有する重合体およびシラノール縮合触媒を用いずエポコート828 50部とDMP-30 5部とシリコン化合物( $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ) 1部とノクラックNS-6 1部とを用いたばあい(比較例3)および市販エポキシ系接着剤(コニシ(株)製のEセットN)だけを用いたばあい(比較例4)について測定と同様にして測定した。結果を第4表に示す。

なお第4表のStann BLおよびStann SB65はいずれも三共有限合成(株)の有機スズ系化合物、LF 101は東京ファインケミカル(株)製の有機スズ系化合物、DBTAはジブチルスズジアセチルアセトナート、ケロープSはムーブ製薬(株)製の有機アルミニウム系化合物、ALCHは川研ファインケミカル(株)製の有機アルミニウム系化合物、TETAはトリエチレンテトラミン、TD982は大日本インキ化学(株)製のポリアミド樹脂である。

第 4 表

実施例 番号	配 合 組 成 <sup>*1</sup>			引張せん断強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) (n=2)	T形剥離強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) (n=2)
	シラノール縮合触媒 (部)	エポキシ樹脂硬化剤 (部)	シリコン化合物 (部)		
13	#918 (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (2.5)	110	12.0
14	#918 (1)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.5)	65	4.0
15	#918 (1)	TD-982 (0)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.5)	75	6.5
16	Stann BL (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (2.0)	90	9.0
17	Stann BL (2)	DMP-30 (5)	$\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.5)	70	7.5
18	Stann SB65 (2)	TETA (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (1.5)	60	4.5
19	LF101 (2)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	130	12.0
20	LF101 (0.5)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (0.5)	120	12.5
21	LF101 (0.5)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	70	4.8
22	LF101 (1.0)	DMP-30 (5)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	80	7.2
23	LF101 (1.0)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.5)	110	9.5
24	DBTA (2)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (0.5)	120	12.5
25	DBTA (1)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	73	5.1
26	DBTA (1)	TD-982 (0)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	70	6.5
27	DBTA (1)	DMP-30 (5)	$\text{HOOC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (2.0)	70	7.3
28	ケロープS (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	110	6.5
29	ケロープS (1)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	120	7.2
30	ALCH (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.0)	95	6.3
比較例3				50	両面にはがれ測定不能 片面にはがれ測定不能
比較例4				122	

(注) \*1 製造例2のポリマー 100部、エポコート828 50部、ノクラックNS-6 1部に対する部数

第4表より明らかなように、本発明の組成物は、(A)成分である製造例2でえられたポリマーを使用しない比較例3、4のばあいにくらべ、引張せん断強度をそこのうことなく、丁形制断強度が著しく優れた接着組成物を与えることがわかる。

#### 比較例5

実施例13でシリコン化合物を使用しない以外は実施例13と全く同様にして、テストサンプルを作製し、接着性の評価をしたところ、引張せん断強度で18kg/cm<sup>2</sup>、丁形制断強度で3.2kg/cm<sup>2</sup>という結果がえられた。

この結果から、シリコン化合物を添加したばあいの物性の改善の程度が大きいことがわかる。

#### 製造例6-8

製造例2でえられたポリマー75gを反応容器にとり、減圧下で脱揮してチッ素置換を行ない90℃まで加温・撹拌したのち、別に調製しておいたn-ブチルアクリレート24.5g、γ-ノルカブトプロピルメチルジメトキシシラン0.4g、

AIBN 0.1gからなる混合物を、チッ素雰囲気下で1時間かけて滴下した。滴下終了15分後および30分後にそれぞれAIBN 0.0025gづつを4重量倍のアセトンに溶解して追加した。追加終了後30分間撹拌を続け、重合反応を終了させた。

えられた反応物は粘稠な微黄色透明な液体で、GC分析による残存モノマー量0.9%、粘度260P(23℃、B型粘度計による)であった。

滴下するアクリル系モノマーの組成を第5表に示すように変更した他は上記と同様にして、第5表に示す特性を有する製造例7、8のポリマーを合成した。

なお第5表中のBAはn-ブチルアクリレート、MRDMSはγ-ノルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、ANはアクリロニトリルを示す。

[以下余白]

第 5 表

製造例番号	製造例2のポリマー(g)	アクリル系モノマーの組成(g)	反 応 物	
			残存モノマー(%)	粘度(P, 23℃)
6	75	BA 24.5, MRDMS 0.4, AIBN 0.1	0.9	260
7	75	BA 19.5, AN 4.9, MRDMS 0.4, AIBN 0.1	1.1	410
8	50	BA 47.13, MRDMS 1.62, AIBN 0.4	0.8	235

#### 製造例9-12

n-ブチルアクリレート95.84g、γ-ノルカブトプロピルメチルジメトキシシラン2.02g、アノタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン1.57g、ネオペンチルグリコールジアクリレート0.30g、AIBN 0.25gを混合撹拌し、均一に溶解させた。該混合物30gを撹拌機および冷却管付の200ml4つ口フラスコに入れ、チッ素ガスを通じながら油浴で80℃に加熱した。数分後重合が始まり発熱したが、その発熱が穏やかになってから残りの混合物を滴下ロータを用いて3時間かけて徐々に滴下して重合させた。滴下終了15分後および30分後にAIBN 20%アセトン溶液を60μlづつ加え、さらに30分間加熱撹拌を続け、重合反応を完了させた。

えられた重合体は無色透明の粘稠液で、GC分析による残存モノマー量は2.5%、粘度300P(23℃、B型粘度計による)であった。

モノマー組成を第6表に示すように変更した他は上記と同様にして第6表に示す特性を有す

る製造例 10-12 のポリマーを合成した。

なお第 6 表中の BA は  $\alpha$ -ブチルアクリレート、MRDMS は  $\gamma$ -ノルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、MCDMS は  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、NPCDA は  $\alpha$ -メチルグリコールジアクリレート、VDMS はビニルメチルジメトキシシラン、DYDS は 1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン、VTES はビニルトリエトキシシランを示す。

【以下余白】

第 6 表

製造例 番号	モノマー組成 (%)	硬化物	
		残存モノマー (%)	粘度 (P, 23°C)
9	BA 95.84, MRDMS 2.02, MCDMS 1.57, NPCDA 0.90, AIBN 0.25	2.5	300
10	BA 95.05, MRDMS 2.68, VDMS 1.96, AIBN 0.30	1.7	180
11	BA 94.57, MRDMS 1.99, DYDS 1.03, VTES 2.11, AIBN 0.20	1.2	630
12	BA 96.89, MRDMS 1.37, VDMS 1.50, AIBN 0.25	2.8	470

#### 実施例 31-44

製造例 6-12 でえられたポリマーを用いて接着剤としての評価を行なった。試験サンプル作製法は実施例 13-30 と同様に行なった。結果を第 7 表に示す。

【以下余白】

第 7 表

実施例 番 号	配 合 組 成 <sup>*1</sup>				引張せん断強さ (kg/cm) (n-2)	T形剥離強さ (kg/cm) (n-2)
	使用ポリマー の製造例番号	シラノール結合触媒 (部)	エポキシ樹脂硬化剤 (部)	シリコン化合物 (部)		
31	6	#918 (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1)	75	6.3
32	6	Stann BL (1)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.5)	50	3.6
33	7	#918 (1)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1)	65	3.1
34	7	LF101 (1.5)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1)	85	3.5
35	8	#918 (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1)	68	4.9
36	8	LF101 (1)	DMP-30 (5)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.5)	55	4.1
37	9	#918 (1)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.5)	53	1.5
38	9	DBTA (1)	TD982 (0)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.5)	43	1.1
39	10	#918 (1)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.5)	53	1.3
40	10	Stann SB65 (1.5)	TETA (5)	$\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (2.0)	45	0.9
41	11	#918 (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (1.5)	54	1.3
42	11	Stann BL (1.5)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	42	1.0
43	12	#918 (1)	DMP-30 (5)	$\text{HOOC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (2.0)	51	1.7
44	12	LF101 (1)	TD982 (0)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.5)	47	1.4

(注)・<sup>1</sup> 製造例番号記載の製造例でえられたポリマー 100部、エポコート828 50部、ノクラックス-6 1部に対する部数

## 【発明の効果】

本発明の効果性樹脂組成物を用いて硬化物を用いて硬化物を製造すると、エポキシ樹脂硬化物における脆いという欠点や、反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体硬化物における強度が小さいというような欠点が解決される。

特許出願人 鐘源化学工業株式会社

代理人 弁護士 朝日 泰 宗 他 1 名